

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128986

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C09D167/04
C08G 18/42
C08G 18/62
C08G 63/685
C09D 5/02
C09D 5/32
C09D 7/12
C09D133/00
C09D175/04
C09K 3/00

(21)Application number : 2001-326958

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.10.2001

(72)Inventor : IKAMI KIYOTAKA

(54) RESIN COMPOSITION FOR COATING WOODY MATERIAL**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for woody materials, having good adhesion to plastics and high weatherability.

SOLUTION: This resin composition essentially comprises an acrylic resin and/or a urethane resin and an ultraviolet-absorbing group-bearing ultraviolet-absorbing resin, which is an ultraviolet-absorbing urethane resin obtained by reaction between a polyester polyol, a compound containing ionic and/or nonionic surface-active group(s), an organic polyisocyanate and, as necessary, an additional polyol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

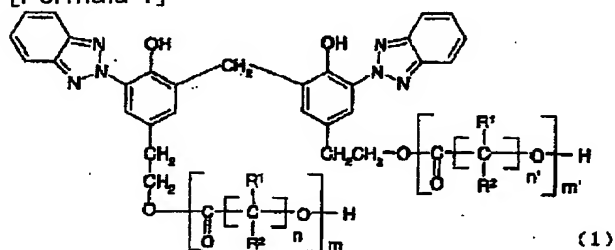
* CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resin constituent for woody ingredient coatings which becomes the ultraviolet absorption nature resin (I) obtained using the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical, and a list from acrylic resin and/or urethane resin (II).

[Claim 2] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 1 by which polyester polyol (A) is expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



(R1-R2 — H, alkyl group [of carbon numbers 1-10], n, and n' — integer, m, and m' of 4-8 — 1-20, n R1 and R2, and n' — R1 and R2 of an individual are mutually the same — or — differing — **** — m pieces and m' — even if the configuration unit of an individual is the same, they may differ.)

[Claim 3] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 1 or 2 whose ultraviolet absorption nature resin (I) is ultraviolet absorption nature urethane resin which the compound (C) containing polyester polyol (A), ionicity, and/or the Nonion nature surface activity radical, the organic poly isocyanate (D), and the polyol (B) added if needed are made to react, and is obtained.

[Claim 4] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 3 whose compound (C) is a compound (C1) containing a carboxyl group and an active hydrogen radical.

[Claim 5] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 3 whose compound (C) is aryl or an alkyl (carbon numbers 1-10) JIARUKA Norian (carbon numbers 1-5) amine (C2).

[Claim 6] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 3 whose compound (C) is the macro monomer (C3) to which it has the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom in a side chain, and it has two or more hydroxyl groups at the end.

[Claim 7] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 3 which is water emulsion resin with which ultraviolet absorption nature resin (I) distributed after neutralization and water with the neutralizer (h), and emulsion-ized the ultraviolet absorption nature urethane resin solution which was made to react in an organic solvent and was obtained.

[Claim 8] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 7 which is water emulsion resin obtained by removing an organic solvent after ultraviolet absorption nature resin (I) distributes water and emulsion-izes.

[Claim 9] The resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 1 acrylic resin and/or whose urethane resin (II) are emulsion resin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

* DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for woody ingredient coatings which becomes the ultraviolet absorption nature resin obtained using the polyester polyol which has an ultraviolet absorption radical, and a list from acrylic resin and/or urethane resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] a former and wood quality ingredient -- various fields, such as flooring, a wallplate, and furniture, -- it is applied. Burning happens to the front face with time by ultraviolet rays, and the woody ingredient used in the location put to the outdoors or sunlight in it has the problem to discolor. Then, although various kinds of coatings are performed in order to protect a woody ingredient, there is nothing that is equal to practical use. Moreover, although the benzotriazol system ultraviolet ray absorbent is used in order to prevent burning by improvement in the lightfastness of a coating agent, and the ultraviolet rays of a woody ingredient front face, there are problems, such as bleed out with time from compatibility with base resin and base resin.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is offering the resin constituent for woody ingredient coatings which is excellent in compatibility with base resin, and bleed out-proof nature with time, and does not almost have burning by the ultraviolet rays of a woody ingredient further.

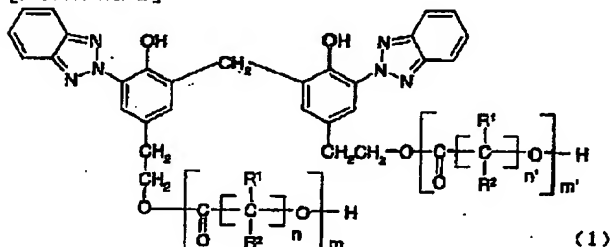
[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly, by using the resin constituent for woody ingredient coatings which consists of the ultraviolet absorption nature resin, acrylic resin, and/or urethane resin which are obtained using the polyester polyol which has an ultraviolet absorption radical, this invention persons find out that the above-mentioned problem is solvable, and came to complete this invention.

[0005] That is, the 1st of this invention is a resin constituent for woody ingredient coatings which becomes the ultraviolet absorption nature resin (I) obtained using the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical, and a list from acrylic resin and/or urethane resin (II). The 2nd of this invention offers the resin constituent for woody ingredient coatings according to claim 1 by which polyester polyol (A) is expressed with the following general formula (1).

[0006]

[Formula 2]



[0007] (R1-R2 -- H, alkyl group [of carbon numbers 1-10], n, and n' -- integer, m, and m' of 4-8 -- 1-20, n R1 and R2, and n' -- R1 and R2 of an individual are mutually the same -- or -- differing -- **** -- m pieces and m' -- even if the configuration unit of an individual is the same, they may differ.)

The 3rd of this invention provides with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication

the 1st of this invention whose ultraviolet absorption nature resin (I) is ultraviolet absorption nature urethane resin which the compound (C) containing polyester polyol (A), ionicity, and/or the Nonion nature surface activity radical, the organic poly isocyanate (D), and the polyol (B) added if needed are made to react, and is obtained, or 2. The 4th provides with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication the 3rd of this invention whose compound (C) of this invention is a compound (C1) containing a carboxyl group and an active hydrogen radical. The 5th provides with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication the 3rd of this invention whose compound (C) of this invention is aryl or an alkyl (carbon numbers 1-10) JIARUKA Norian (carbon numbers 1-5) amine (C2). The 6th provides with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication the 3rd of this invention whose compound (C) of this invention is the macro monomer (C3) to which it has the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom in a side chain, and it has two or more hydroxyl groups at the end. The 7th of this invention provides with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication the 3rd of this invention which is water emulsion resin with which ultraviolet absorption nature resin (I) distributed after neutralization and water with the neutralizer (h), and emulsion-ized the ultraviolet absorption nature urethane resin solution which was made to react in an organic solvent and was obtained. After ultraviolet absorption nature resin (I) distributes water and emulsion-izes the 8th of this invention, it provides with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication the 7th of this invention which is water emulsion resin obtained by removing an organic solvent. The 1st of this invention the 9th acrylic resin of this invention and/or whose urethane resin (II) are emulsion resin is provided with the resin constituent for woody ingredient coatings of a publication.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

(I) Ultraviolet absorption nature resin ultraviolet absorption nature resin (I) is resin obtained using the polyester polyol (A) expressed with said formula (1), for example, it is ultraviolet absorption nature urethane resin (Iu) which polyester polyol (A), polyol (B), and a compound (C) and the organic poly isocyanate (D) are made to react, and is obtained preferably, and this urethane resin (Iu) is drainage system urethane resin still more preferably.

[0009] Polyester polyol (A)

As it is the polyester polyol which has an ultraviolet absorption radical, for example, was indicated by JP,10-265557,A, the above-mentioned polyester polyol (A) is expressed with said formula (1), and is used in this invention as an ultraviolet ray absorbent of the polyester system which was excellent in ultraviolet absorption nature, compatibility with resin, and bleed out-proof nature with time. Polyester polyol (A) carries out the ring breakage addition polymerization of the lactone to the alcoholic hydroxyl of screw [3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane, and is obtained. As lactone, epsilon-caprolactone, a TORIMECHIRU-epsilon-caprolactone, a monomethyl-epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned, it is epsilon-caprolactone preferably, and m and m' in a general formula (1) is 1-20 preferably.

[0010] Polyol (B)

As polyol (B) added if needed [above-mentioned], polyester polyol, polyether polyol, polycarbonate polyol, the Pori (meta) acrylic polyol, the poly alkyl polyol, polyalkylene polyol, etc. are mentioned. The compound containing these polyol components is used by independent or two or more sorts of concomitant use systems. Although polyol (B) may be diol or you may be more than triol, it is diol preferably. the number average molecular weight of polyol (B) -- 500-10000 -- it is 500-5000 preferably. (B) a component is used preferably -- having -- the (A) component 100 weight section -- receiving -- the (B) component -- the 0 - 200 weight section, and further 0 - 100 weight ***** -- things are desirable.

[0011] The compound containing ionicity and/or the Nonion nature surface activity radical (C)

As a compound (C) containing the above-mentioned ionicity and/or the Nonion nature surface activity radical The compound (C1), the aryl, or the alkyl dialkanolamine compound (C2) containing a carboxyl group and an active hydrogen radical, The macro monomer which has two or more hydroxyl groups in a side chain at the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom, and an end (C3), The macro monomer (C4) which is made to carry out the radical polymerization of the radical polymerization nature partial saturation monomer which contains the Nonion nature surface activity radical under existence of the mercaptan system chain transfer agent which has two or more hydroxyl groups and one sulfhydryl group, and is obtained is mentioned. In a macro monomer, it is a macro monomer (C3) preferably.

[0012] As a compound (C1) containing a carboxyl group and an active hydrogen radical, the lactone addition product which made the initiator JIARUKI roll (carbon numbers 1-5) monoalkyl (carbon numbers 1-5) carboxylic-acid; dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid, such as dimethylol propionic acid

and dimethylol butanoic acid, is mentioned. as aryl or an alkyl dialkanolamine compound (C2) -- alkyl (carbon numbers 1-10) JIARUKA Norian (carbon numbers 1-5) amine compound, for example, N-methyldiethanolamine, N-ethyl diethanolamine, and N-phenyl diethanolamine; -- the lactone addition product which made these alkyl dialkanolamine compounds the initiator is mentioned. As a macro monomer (C3) which has two or more hydroxyl groups at the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom, and an end, to a side chain The radical polymerization nature partial saturation monomer (refer to the term of a macro monomer (C4)) added JI like dimethylaminoethyl methacrylate or monoalkyl (carbon numbers 1-4) amino alkyl (carbon numbers 1-6) (meta) acrylate, and if needed In organic solvents, such as a methyl ethyl ketone, under existence of a mercaptan system chain transfer agent (refer to the term of a macro monomer (C4)) like the 3-mercapto -1 and 2-propanediol The macro monomer obtained is mentioned by carrying out a radical polymerization using a radical polymerization agent (referring to the term of a macro monomer (C4)). the (Component A) 100 weight section -- receiving -- a macro monomer (C3) -- 10 - 45 weight section, and further 10 - 25 weight ***** -- things are desirable.

[0013] A macro monomer (C4) carries out the radical polymerization of the radical polymerization nature partial saturation monomer which contains the Nonion nature surface activity radical under existence of the mercaptan system chain transfer agent which has two or more hydroxyl groups and one sulfhydryl group, and is obtained. As a mercaptan system chain transfer agent which has the two or more above-mentioned hydroxyl groups and one sulfhydryl group For example, the 1-mercapto -1, 1-methane diol, the 1-mercapto -1, 1-ethanediol, The 3-mercapto -1, 2-propanediol, the 2-mercapto -1, 2-propanediol, 2-mercapto-2-methyl-1,3-propanediol, 2-mercapto-2-ethyl-1,3-propanediol, The 1-mercapto -2, 2-propanediol, 2-mercapto ethyl-2-methyl-1,3-propanediol, 2-mercapto ethyl-2-ethyl-1,3-propanediol, etc. are mentioned. As a radical polymerization nature partial saturation monomer containing the Nonion nature surface activity radical, end alkoxy ** polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, end alkoxy ** polytetramethylene glycol monochrome (meta) acrylate, etc. are mentioned. The radical polymerization nature partial saturation monomer containing such a nonionic-surface-active nature plasticity radical is independent, or can be combined two or more sorts and can be used. Moreover, it is also possible to copolymerize with a monomer as shown below depending on the case. As those examples, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as butyl (meta) acrylate and octyl (meta) acrylate, Acrylic nitril, styrene, vinyl acetate, glycidyl (meta) acrylate, (Meta) Glycidyl group content monomers, such as aryl glycidyl ether, perfluoro octyl ethyl (meta) acrylate, Poly dimethylsiloxane radical content monomers, such as perfluoroalkyl radical content monomers, such as N-methyl (propyl) perfluoro octyl sulfonamide ethyl (meta) acrylate, and polydimethyl siloxyl propyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. As the manufacture approach of a macro monomer (C4), a well-known approach is conventionally applicable. For example, under existence of the mercaptan system chain transfer agent which has two or more hydroxyl groups and one sulfhydryl group, by using the Nonion nature surface activity radical content radical polymerization nature partial saturation monomer as an indispensable component, a radical polymerization nature partial saturation monomer is used as occasion demands, in addition to this, a polymerization initiator is used as occasion demands, a radical polymerization is performed, and the Nonion nature surface activity radical content macro monomer (C4) is obtained. As a polymerization initiator, azo system compounds, such as peroxide compounds, such as a benzoyl peroxide, and azobisisobutyronitril, are mentioned.

[0014] As the above-mentioned organic poly isocyanate (D) 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 2 and 2 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, diphenyl dimethylmethane diisocyanate, Dibenzyl diisocyanate, naphthylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as xylenediisocyanate and tetramethyl xylylene diisocyanate; Tetramethylene di-isocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, lysine diisocyanate, 2-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 3-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethylhexamethylene -1, and 6-diisocyanate; Isophorone diisocyanate, There is alicycle group diisocyanate, such as cyclohexane diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, and hydrogenation trimethyl xylylene diisocyanate. Such organic poly isocyanates are independent, or are used by two or more sorts of concomitant use systems. Furthermore, denaturation objects, such as these adduct denaturation objects, a carbodiimide denaturation object, an allophanate denaturation object, a biuret denaturation object, an urethodione denaturation object, a URETO imine denaturation object, and an isocyanurate denaturation object, can also be used. Such poly isocyanates have hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, desirable hydro-diphenylmethane diisocyanate, etc., when lightfastness is taken into consideration. 15 - 50 weight section, and further 25 - 40 weight sections of a component (D) are desirable

to the (Component A) 100 weight section. In the case of a macro monomer (C4), the operating rate of the poly isocyanate (D) usually has the 10 - 9000 weight section, and desirable further 25 - 8000 weight sections to the macro monomer (C4) 100 weight section. If 10 weight sections are not fulfilled, molecular weight may become low, the distributed stability of an emulsion may fall, when the 9000 weight sections are exceeded, unreacted isocyanate may remain in large quantities and the distributed stability of an emulsion may fall.

[0015] Ultraviolet absorption nature urethane resin (Iu) is emulsion-ized. Although the above-mentioned compound (C) is introduced into a molecule as a hydrophilic group in order to give water dispersion power to ultraviolet absorption nature urethane resin, the Nonion nature polar groups, such as anionic polar groups, such as carboxylate, a sulfonate, phosphate, and phosphonate, cationic polar groups other than quarternary ammonium salt, and a ether group, may be introduced if needed.

[0016] The polyurethane system resin (Iu) which is a kind of the ultraviolet absorption nature resin (I) which the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical is made to react, and is obtained is obtained [make / a compound (C) and / the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical in an organic solvent, polyol (B), and / the organic poly isocyanate (D) / urethane-ization-react in an organic solvent] preferably. As an organic solvent, the ether, such as ketone; diethylether, such as ester; acetones, such as alicycle group hydrocarbon; ethyl acetate [, such as an aliphatic hydrocarbon; cyclohexane,], such as aromatic hydrocarbon; pentanes, such as benzene, toluene, and a xylene, a hexane, and a heptane, and n-butyl acetate, and a methyl ethyl ketone, dioxane, and a tetrahydrofuran, etc. can be used, for example. These organic solvents are independent or may be used in two or more sorts of combination.

[0017] In this invention, ultraviolet absorption nature resin (I) can be used as water emulsion resin which after neutralization and water were distributed with the neutralizer (h), and emulsion-ized the solution of the ultraviolet absorption nature urethane resin (Iu) which was made to react in an organic solvent and was obtained. The approach of the conventional known can be used as the approach of emulsion-izing. Furthermore, an organic solvent may be removed after emulsion-izing.

[0018] As a neutralizer (h), ammonia, ethylamine, a trimethylamine, Triethylamine, a triisopropyl amine, tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyl diethanolamine, Monoethanolamine, dimethylethanolamine, diethyl ethanolamine, Although inorganic alkali, such as alkali metal, such as organic amines, such as a morpholine, N-methyl morpholine, and 2-amino-2-ethyl-1-propanol, a lithium, a potassium, and sodium, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, is mentioned In order to raise the weatherability and the water resisting property after desiccation, the volatile high thing easily dissociated with heating is desirable, and ammonia, a trimethylamine, and triethylamine are desirable. Moreover, the 4th class-ized agents, such as organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, formic acid, an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid, a methyl chloride, a methyl bromide, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, a benzyl chloride, p-nitrobenzyl chloride, a benzyl bromide, ethylene chlorhydrine, ethylene bromine HIDORIN, epichlorohydrin, and bromine butane, are mentioned. These neutralizers are independent or are used by two or more sorts of concomitant use systems.

[0019] Acrylic resin and/or urethane resin (II)

Acrylic resin and/or urethane resin (II) may be emulsion resin. What is generally marketed can be used as acrylic resin (IIa) used for the acrylic resin and/or urethane resin (II) which are used by this invention, for example, ply mull CL-103, ply mull CL-104 (all are made in loam & Haas), etc. are mentioned. these are independent -- or two or more sets are seen and it can be used.

[0020] As urethane resin (Ilu) used for the acrylic resin and/or urethane resin (II) which are used by this invention, drainage system polyester system polyurethane, drainage system polyether system polyurethane, drainage system polycarbonate system polyurethane, drainage system polyester / polycarbonate system polyurethane, etc. are mentioned. these are independent -- or two or more sets are seen and it can be used. What is generally marketed can be used, for example, it is NeoRez. R-960, NeoRez R-970 (all are the products made from ABISHIA) etc. is mentioned.

[0021] The resin additive mentioned later if needed is mixed with ultraviolet absorption nature resin (I), acrylic resin, and/or urethane resin (II), and the resin constituent for woody ingredients is prepared. A well-known approach can be conventionally used for a mixed approach. although there is no limit and it can choose from large within the limits suitably in this invention especially as the blending ratio of coal to the acrylic resin and/or urethane resin (II) of ultraviolet absorption nature resin (I), if the sum total of resin (I) and resin (II) is made into 100 % of the weight -- ultraviolet absorption nature resin (I) -- comparatively -- usually -- it is 0.1 - 90 % of the weight still more preferably 0.05 to 95% of the weight preferably 0.005 to

100% of the weight.

[0022] At least one sort of well-known additives, such as an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, light stabilizer, a processing stabilizer, an antioxidant, and a compatibilizer, can be further blended with the resin constituent for woody ingredients of this invention if needed. As an ultraviolet ray absorbent, benzophenones, such as benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol and 5-chloro-2-(2'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, and 2, 4-dihydroxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone, etc. are mentioned as an ultraviolet ray absorbent, for example. Moreover, the radical which has polymerization nature double bonds, such as a vinyl group, is given to the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, and what was made to carry out the polymerization of this thing, and carried out macromolecule quantification is mentioned. As an anti-oxidant, the Lynn system anti-oxidants, such as organic sulfur system anti-oxidants, such as hindered phenolic antioxidants, such as 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 3, and 5-G tert-butyl-4-3,5-di-tert-buthyl-4-hydroxybenzylphosphonate diethylester, dilauryl 3, and 3'-dithio dipropionate, and trialkyl phenyl phosphate, etc. can be mentioned, for example. As light stabilizer, nickel salt system light stabilizer, such as hindered amine light stabilisers, such as screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, and nickel dibutyldithiocarbamate, etc. can be mentioned, for example. As a processing stabilizer, the Lynn system processing stabilizers, such as tris (2, 4-G tert-buthylphenyl) phosphate, etc. can be mentioned, for example. As an antioxidant, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexene, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine etc. can be mentioned, for example. Although especially the loadings of these additives are not restricted, it is usually desirable to use about 0.01 to 20% of the weight to 100 % of the weight of pitches in the resin constituent for woody ingredients.

[0023] The resin constituent for woody ingredient coatings of this invention is useful to outside wearing wood quality building materials, furniture, the floor, etc.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. In addition, especially, as long as there is no notice, weight section and weight % is taken as solid content conversion.

[0025] Since the synthetic polyester polyol (A) of the polyester polyol (A) which has an ultraviolet absorption radical used the same thing as [the synthetic example 1] and the [synthetic example 2] which were indicated by JP,10-265557,A, the property of the acquired resultant etc. is indicated by JP,10-265557,A.

It added to the glass flask equipped with the [synthetic example 1] cooling pipe, nitrogen installation tubing, the thermometer, and the stirrer 1 and 1-screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (product made from "Trade name MBEP" Otsuka Chemistry) 129.3g, epsilon-caprolactone 170.3g, and 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of Monod n-butyl tin fatty-acid salts. Since it was 0.43% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. a resultant -- the acid number -- 1.8 -- mg-KOH/g -- viscosity -- 2645 -- cP -- /-- 60 -- degree C -- GPC -- analysis -- from -- number average molecular weight -- (-- Mn --) -- 1391 -- weight average molecular weight -- (-- Mw --) -- 1688 -- Mw/Mn -- 1.213 -- a room temperature -- it is liquefied polyester polyol (1). Moreover, sufficiently big absorption is shown that polyester polyol (1) was indicated by JP,10-265557,A in an ultraviolet-rays field.

[0026] The same equipment and same raw material as the example 1 of the [synthetic example 2] composition were used, and 1 and 1-screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane 93.7g, epsilon-caprolactone 206.3g, and 50 ppm of Monod n-butyl tin fatty-acid salts were added. Since it was 0.55% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. A resultant is the polyester polyol (2) of Mn2017 and Mw2465 from acid-number 2.5 mg-KOH/g, viscosity 987cP / 60 degrees C, and GPC analysis, and the room temperature solid-state of Mw/Mn1.222. Moreover, sufficiently big absorption is shown that polyester polyol (2) was indicated by JP,10-265557,A in an ultraviolet-rays field.

[0027] Ultraviolet absorption nature resin (I) was compounded using the polyester polyol (A) which has the ultraviolet absorption radical obtained in the example of the synthetic above-mentioned composition of ultraviolet absorption nature resin.

The acetone 250 weight section and the isophorone diisocyanate (IPDI) 262.2 weight section were put into the glass flask equipped with the [ultraviolet absorption nature resin I-1] cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, and the polyester polyol 689.77 weight

section further obtained in the synthetic example 1 was dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. The temperature up of the temperature of a flask was carried out to 65 degrees C, the reaction was performed for 2 hours, the dimethylol butanoic acid (DMBA) 48.02 weight section was taught, further, the dibutyltin dilaurate 0.30 weight section was taught and the reaction was continued for 10 hours. The NCO concentration at the time of reaction termination of a prepolymer was 0.452 mmol/g (theoretical NCO concentration 0.44 mmol/g), the number average molecular weight (Mn) by the gel permeation chromatograph (GPC) was 4400, and weight average molecular weight (Mw) was 8100. Next, the dimethylamino ethanol 28.65 weight section was added, a part for a carboxylic acid was neutralized, and the acetone solution of a prepolymer was dropped and emulsion-ized in the water 1600 weight section. Then, the acetone of a solvent was removed by reduced pressure and target drainage system ultraviolet absorption nature resin was obtained. The nonvolatile matter concentration of this drainage system ultraviolet absorption nature resin is 40%, and is mean particle diameter (it measured with the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800)). the following -- being the same -- it was 95nm of ** to depend.

[0028] The acetone 250 weight section and the 53.8 weight sections of IPDI were put into the glass flask equipped with the [ultraviolet absorption nature resin I-2] cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, and the polyester polyol 178.7 weight section further obtained in the synthetic example 1 was dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. The temperature up of the temperature of a flask was carried out to 65 degrees C, the reaction was performed for 2 hours, the N-methyldiethanolamine 17.5 weight section was taught, further, the dibutyltin dilaurate 0.30 weight section was taught and the reaction was continued for 10 hours. The NCO concentration at the time of reaction termination of a prepolymer was 0.452 mmol/g (theoretical NCO concentration 0.44 mmol/g), the number average molecular weight by GPC was 4400, and weight average molecular weight was 8100. Next, the acetic-acid 8.84 weight section was added, the amine component was neutralized, and the acetone solution of a prepolymer was dropped and emulsion-ized in the water 600 weight section. Then, the acetone of a solvent was removed by reduced pressure and target drainage system ultraviolet absorption nature resin was obtained. The nonvolatile matter concentration of this drainage system ultraviolet absorption nature resin was 40%, and mean particle diameter was 170nm.

[0029] Except having changed the ultraviolet absorption nature polyester polyol which carries out the [ultraviolet absorption nature resin I-3] use into the polyester polyol obtained in the synthetic example 2, it compounded like the example 1 and target drainage system ultraviolet absorption nature resin was obtained. The nonvolatile matter concentration of this drainage system ultraviolet absorption nature resin was 40%, and mean particle diameter was 82nm.

[0030] The methyl-ethyl-ketone 225 weight section, the dimethylaminoethyl methacrylate 262 weight section, the 1-mercapto -2, the 3-propanediol 13 weight section, and the azobis methyl butyronitrile (Wako Pure Chem make, ABN-E) 1.5 weight section were taught to the glass flask equipped with the [ultraviolet absorption nature resin I-4] cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, the polymerization was performed at 80 degrees C for 6 hours, and the macro monomer was obtained. The nonvolatile matter of the obtained macro monomer was [25.8 and amine ** (KOHmg/g) of the hydroxyl value (KOHmg/g)] 181 53.2%. Next, the methyl-ethyl-ketone 139.8 weight section, the dibutyltin dilaurate 0.30 weight section, and the 20.7 weight sections of IPDI were put in, and the polyester polyol 129.2 weight section and the macro monomer 21.0 weight section which were further obtained in the synthetic example 1 were dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. The temperature up of the temperature of a flask was carried out to 75 degrees C, and the reaction was continued for 6 hours. The number average molecular weight by GPC of the urethane solution at the time of reaction termination was 4000, and weight average molecular weight was 10000. Next, the acetic-acid 9.73 weight section was added to the above-mentioned urethane solution 217.4 weight section, and the 4th class-ization was performed, and the tertiary amine section was dropped into the water 507 weight section, and was emulsion-ized. Then, the methyl ethyl ketone of a solvent was removed by reduced pressure, and the target ultraviolet absorption nature emulsion was obtained. The nonvolatile matter concentration of this ultraviolet absorption nature emulsion was 35%, and mean particle diameter was 90nm.

[0031] For the [ultraviolet absorption nature resin I-5] comparison, as ultraviolet absorption nature resin commercial item Tinuvin 1130 (the product made from tiba speciality chemicals --) alpha[3-[3- (2H-benzotriazol-2-IRU)-5- 1 -- 1-dimethyl ethyl-4-hydroxyphenyl]-1-oxo-propyl]-omega-hydroxy poly (oxo--1 --) 2-ethane diyl and alpha[3-[3- (2H-benzotriazol-2-IRU)-5- (1 and 1-dimethyl ethyl) -4-hydroxyphenyl]-1-oxo-propyl]-omega-[3-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-5-(1 and 1-dimethyl ethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxo-propyl] Pori The mixture of (oxo--1 and 2-ethane diyl) and a polyethylene glycol

300 was used.

[0032] Commercial item LX-301 (the product made from the Asahi electrification, the compulsive emulsification emulsion by the Nonion system emulsifier of 2(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 30% of nonvolatile matter concentration) was used as ultraviolet absorption nature resin for the [ultraviolet absorption nature resin I-6] comparison.

[0033] Acrylic resin and/or urethane resin (II)

The following commercial item was used as acrylic resin and/or urethane resin (II). In addition, a drainage system means a drainage system emulsion.

[Drainage-system polyurethane-resin IIu] drainage-system polyurethane emulsion: Solucote 25-191 (the product made from Soluol, polytetramethylene glycol system polyurethane dispersion, 40% of nonvolatile matter concentration)

[Drainage-system acrylic-resin IIa] drainage-system acrylic emulsion: Ply mull WL-96 (made in loam & Haas, an acrylic emulsion, 42% of nonvolatile matter concentration)

[0034] What blended [the ultraviolet absorption nature resin I-1 obtained above] the 100 weight sections with 2 weight sections for polyurethane resin IIu as a resin constituent for [example 1] wood quality ingredient coatings was used.

As a resin constituent for examples 2-8 and the [examples 1-6 of comparison] wood quality ingredient coatings, the thing of the combination shown in Table 1 was used.

[0035] It evaluated as follows about the resin constituent for woody ingredient coatings obtained in the example and the example of a comparison.

<Lightfastness> If it was that [with a width / of 7cm / x die-length / of 15cm / x thickness of 1cm] so that it might become 70 microns of thickness, ** was coated, and it dried for 30 minutes at 50 degrees C after neglect with the room temperature on the 1st, and the test panel was created. The super xenon weather meter (the Suga Test Instruments make, SX 2-750) performed the test panel, the trial was performed for 1000 hours at xenon lamp output 180 W/m², the black panel temperature of 63 degrees C, and 50% of humidity, and burning of a woody ingredient front face was evaluated by comparing with the test panel before examining the test panel after a trial.

O :burning nothing, x : if it was that [with a width / of 7cm / x die-length / of 15cm / x thickness of 1cm] so that it was burned, and might be and might become 70 microns of <lightfastness under dew condensation conditions> thickness, ** was coated, and it dried for 30 minutes at 50 degrees C after neglect with the room temperature on the 1st, and the test panel was created. The above-mentioned super xenon weather meter performed the test panel, the trial was performed for 1000 hours at xenon lamp output 180 W/m², the black panel temperature of 63 degrees C, and 100% of humidity, and it evaluated by [before examining the test panel after a trial] carrying out a test panel comparison.

O :burning nothing, x : it is burned, and it is and each test result is shown in Table 1.

[0036] The test panel which carried out the coat of the resin constituent for woody ingredient coatings of this invention is excellent in lightfastness, the lightfastness under dew condensation conditions, and adhesion, its own lightfastness of a plastics base material improves, and the endurance excellent in the bottom of practical use conditions is shown so that clearly from an example.

[0037]

[Table 1]

表 1

	紫外線吸収性 樹脂 (I)		アクリル・ウレタン 樹脂 (II)		耐光性試験後の なら材表面の焼け	
	種類	重量部	種類	重量部		結露条件下
実施例 1	I-1	2	IIu	100	○	○
実施例 2	I-2	2	IIu	100	○	○
実施例 3	I-3	2	IIu	100	○	○
実施例 4	I-4	2	IIu	100	○	○
実施例 5	I-1	2	IIa	100	○	○
実施例 6	I-2	2	IIa	100	○	○
実施例 7	I-3	2	IIa	100	○	○
実施例 8	I-4	2	IIa	100	○	○
比較例 1	I-5	2	IIu	100	○	×
比較例 2	I-6	2	IIu	100	○	×
比較例 3	I-5	2	IIa	100	○	×
比較例 4	I-6	2	IIa	100	○	×
比較例 5	—	—	IIu	100	×	×
比較例 6	—	—	IIa	100	×	×

[0038]

[Effect of the Invention] coating a woody ingredient with the resin constituent for woody ingredients of this invention -- the ground of a woody ingredient -- discoloration by burning can be reduced sharply.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-128986
(P2003-128986A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003. 5. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 D 167/04		C 0 9 D 167/04	4 J 0 2 9
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 J 0 3 4
18/62		18/62	4 J 0 3 8
63/685		63/685	
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-326958 (P2001-326958)

(22) 出願日 平成13年10月24日 (2001. 10. 24)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(72) 発明者 井神 清隆

兵庫県高砂市北浜町北脇32-68

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 木質材料コーティング用樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 プラスチックに対する密着性が良好であり、耐候性が優れた木質材料用樹脂組成物を提供すること。

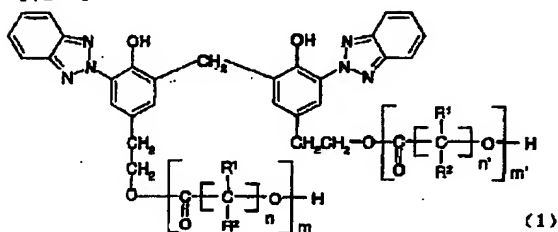
【解決手段】 木質材料用樹脂組成物において、該樹脂組成物が少なくともアクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂と、紫外線吸収基を有する紫外線吸収性樹脂を含有する。紫外線吸収性樹脂は、ポリエステルポリオール、イオン性及び／又はノニオン性界面活性基を含有する化合物、有機ポリイソシアネート、及び必要に応じて加えられるポリオールを反応させて得られる紫外線吸収性ウレタン樹脂である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール (A) を使用して得られる紫外線吸収性樹脂 (I)、並びに、アクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂 (II) からなる木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリエステルポリオール (A) が、下記一般式 (1) で表される請求項 1 記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【化 1】



($R^1 \sim R^2$ は、H、炭素数 1～10 のアルキル基、 n および n' は 4～8 の整数、 m および m' は 1～20、 n 個の R^1 及び R^2 、 n' 個の R^1 及び R^2 は互いに同一又は異なってもよく、 m 個及び m' 個の構成単位は同一でも異なってもよい。)

【請求項 3】 紫外線吸収性樹脂 (I) が、ポリエステルポリオール (A)、イオン性及び／又はノニオン性界面活性基を含有する化合物 (C)、有機ポリイソシアネート (D)、及び必要に応じて加えられるポリオール (B) を反応させて得られる紫外線吸収性ウレタン樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 4】 化合物 (C) が、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C1) である請求項 3 に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 5】 化合物 (C) がアリールもしくはアルキル (炭素数 1～10) ジアルカノール (炭素数 1～5) アミン (C2) である請求項 3 に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 6】 化合物 (C) が、側鎖に第 3 級及び／または第 4 級窒素原子、末端に 2 個以上の水酸基を有するマクロモノマー (C3) である請求項 3 に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 7】 紫外線吸収性樹脂 (I) が、有機溶媒中で反応させて得られた紫外線吸収性ウレタン樹脂溶液を中和剤 (h) により中和後、水に分散させエマルジョン化した水エマルジョン樹脂である請求項 3 に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 8】 紫外線吸収性樹脂 (I) が、水に分散させエマルジョン化した後に有機溶媒を除去することにより得られる水エマルジョン樹脂である請求項 7 に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物。

【請求項 9】 アクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂 (II) が、エマルジョン樹脂である請求項 1 に記載の木

質材料コーティング用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線吸収基を有するポリエステルポリオールを使用して得られる紫外線吸収性樹脂、並びに、アクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂からなる木質材料コーティング用樹脂組成物に関する。

【0002】

10 【従来の技術】 従来、木質材料は床材、壁材、家具など様々な分野への応用されている。その中で、屋外または太陽光に曝される場所で使用される木質材料は、紫外線により経時的にその表面に焼けが起こり、変色する問題がある。そこで、木質材料を保護するために各種のコーティングが施されているが、実用に耐えるものはない。また、コーティング剤の耐光性の向上と木質材料表面の紫外線による焼けを防止する目的で、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が使用されているが、ベース樹脂との相溶性、ベース樹脂からの経時的なブリードアウト等の問題がある。

【0003】

20 【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明の目的は、ベース樹脂との相溶性、経時的な耐ブリードアウト性が優れ、さらに木質材料の紫外線による焼けがほとんどない木質材料コーティング用樹脂組成物を提供することである。

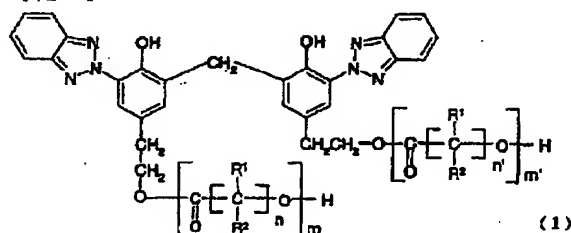
【0004】

30 【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、紫外線吸収基を有するポリエステルポリオールを使用して得られる紫外線吸収性樹脂とアクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂からなる木質材料コーティング用樹脂組成物を使用することにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40 【0005】 すなわち、本発明の第 1 は、紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール (A) を使用して得られる紫外線吸収性樹脂 (I)、並びに、アクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂 (II) からなる木質材料コーティング用樹脂組成物。本発明の第 2 は、ポリエステルポリオール (A) が、下記一般式 (1) で表される請求項 1 記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。

【0006】

【化 2】



50 【0007】 ($R^1 \sim R^2$ は、H、炭素数 1～10 のアル

キル基、 n および n' は4～8の整数、 m および m' は1～20、 n 個の R^1 及び R^2 、 n' 個の R^1 及び R^2 は互いに同一又は異なっているとしてもよく、 m 個及び m' 個の構成単位は同一でも異なっているともよい。)。

本発明の第3は、紫外線吸収性樹脂 (I) が、ポリエステルポリオール (A)、イオン性及び/又はノニオン性界面活性基を含有する化合物 (C)、有機ポリイソシアネート (D)、及び必要に応じて加えられるポリオール (B) を反応させて得られる紫外線吸収性ウレタン樹脂である本発明の第1又は2に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。本発明の第4は、化合物 (C) が、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C1) である本発明の第3に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。本発明の第5は、化合物 (C) がアリアルもしくはアルキル (炭素数1～10) ジアルカノール (炭素数1～5) アミン (C2) である本発明の第3に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。本発明の第6は、化合物 (C) が、側鎖に第3級及び/または第4級窒素原子、末端に2個以上の水酸基を有するマクロモノマー (C3) である本発明の第3に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。本発明の第7は、紫外線吸収性樹脂 (I) が、有機溶媒中で反応させて得られた紫外線吸収性ウレタン樹脂溶液を中和剤 (h) により中和後、水に分散させエマルジョン化した水エマルジョン樹脂である本発明の第3に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。本発明の第8は、紫外線吸収性樹脂 (I) が、水に分散させエマルジョン化した後に有機溶媒を除去することにより得られる水エマルジョン樹脂である本発明の第7に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。本発明の第9は、アクリル樹脂及び/又はウレタン樹脂 (II) が、エマルジョン樹脂である本発明の第1に記載の木質材料コーティング用樹脂組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(I) 紫外線吸収性樹脂

紫外線吸収性樹脂 (I) は、例えば前記式 (1) で表されるポリエステルポリオール (A) を使用して得られる樹脂であり、好ましくは、ポリエステルポリオール (A) と、ポリオール (B) と、化合物 (C) と有機ポリイソシアネート (D) とを反応させて得られる紫外線吸収性ウレタン樹脂 (Iu) であり、更に好ましくは該ウレタン樹脂 (Iu) が水系ウレタン樹脂である。

【0009】ポリエステルポリオール (A)

上記ポリエステルポリオール (A) は、紫外線吸収基を有するポリエステルポリオールであり、例えば、特開平10-265557号公報に記載されたように、前記式 (1) で表されるものであり、本発明において、紫外線吸収性、樹脂との相溶性、経時的な耐ブリードアウト性

において優れたポリエステル系の紫外線吸収剤として使用される。ポリエステルポリオール (A) は、ビス [3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール] メタンのアルコール性ヒドロキシル基にラクトン類を開環付加重合させて得られる。ラクトン類としては ϵ -カプロラクトン、トリメチル- ϵ -カプロラクトン、モノメチル- ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられ、好ましくは ϵ -カプロラクトンであり、一般式 (1) における m 及び m' は好ましくは1～20である。

【0010】ポリオール (B)

上記必要に応じて加えられるポリオール (B) としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリルポリオール、ポリアルキルポリオール、ポリアルキレンポリオール等が挙げられる。これらのポリオール成分を含有する化合物は、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。ポリオール (B) はジオールであっても、トリオール以上であってもよいが、好ましくはジオールである。ポリオール (B) の数平均分子量は500～10000、好ましくは500～5000である。(B) 成分は好ましくは使用され、(A) 成分100重量部に対して (B) 成分は、0～200重量部、更には0～100重量部加えることが好ましい。

【0011】イオン性及び/又はノニオン性界面活性基を含有する化合物 (C)

上記イオン性及び/又はノニオン性界面活性基を含有する化合物 (C) としては、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C1)、アリアルもしくはアルキルジアルカノールアミン化合物 (C2)、側鎖に第3級及び/または第4級窒素原子及び末端に2個以上の水酸基を有するマクロモノマー (C3)、2つ以上の水酸基及び1つのメルカプト基を有するメルカプトタン系連鎖移動剤の存在下にノニオン性界面活性基を含有するラジカル重合性不飽和単量体をラジカル重合させて得られるマクロモノマー (C4) 等が挙げられる。マクロモノマーのなかで、好ましくはマクロモノマー (C3) である。

【0012】カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C1) としては、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸等のジアルキロール (炭素数1～5) モノアルキル (炭素数1～5) カルボン酸；ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。アリアルもしくはアルキルジアルカノールアミン化合物 (C2) としては、アルキル (炭素数1～10) ジアルカノール (炭素数1～5) アミン化合物、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン；これらのアルキルジアルカノールアミン化合物を開始剤としたラクトン付加物等が挙

げられる。側鎖に第3級及び／または第4級窒素原子及び末端に2個以上の水酸基を有するマクロモノマー（C3）としては、ジメチルアミノエチルメタクリレートのようなじもしくはモノアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～6）（メタ）アクリレート及び必要に応じて加えられるラジカル重合性不飽和単量体（マクロモノマー（C4）の項参照）を、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールのようなメルカブタン系連鎖移動剤（マクロモノマー（C4）の項参照）の存在下、メチルエチルケトン等の有機溶媒中で、ラジカル重合剤（マクロモノマー（C4）の項参照）を使用してラジカル重合することにより得られるマクロモノマー等が挙げられる。成分（A）100重量部に対してマクロモノマー（C3）は、10～45重量部、更には10～25重量部加えることが好ましい。

【0013】マクロモノマー（C4）は、2つ以上の水酸基及び1つのメルカプト基を有するメルカブタン系連鎖移動剤の存在下にノニオン性界面活性基を含有するラジカル重合性不飽和単量体をラジカル重合させて得られる。上記2つ以上の水酸基及び1つのメルカプト基を有するメルカブタン系連鎖移動剤としては、例えば、1-メルカプト-1, 1-メタンジオール、1-メルカプト-1, 1-エタンジオール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1-メルカプト-2, 2-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。ノニオン性界面活性基を含有するラジカル重合性不飽和単量体としては、末端アルコキシ化ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、末端アルコキシ化ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。このようなノニオン界面活性基形成性基を含有するラジカル重合性不飽和単量体は単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。また、場合によっては以下に示すような単量体と共重合することも可能である。それらの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルニトリル、スチレン、酢酸ビニル、グリシジル（メタ）アクリレート、アリアルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有単量体、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、N-メチル（プロピル）パーフルオロオクチルスルホンアミドエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル基含有単量体、ポリジメチルシロキシルプロピル（メタ）アクリレート等のポリジメチルシロキサン基含有単量体等が挙げられる。マクロモノマー（C4）の製造方法としては、従

来公知の方法が適用できる。例えば、2つ以上の水酸基及び1つのメルカプト基を有するメルカブタン系連鎖移動剤の存在下で、ノニオン性界面活性基含有ラジカル重合性不飽和単量体を必須成分として、必要によりその他ラジカル重合性不飽和単量体を、必要により重合開始剤を使用して、ラジカル重合を行い、ノニオン性界面活性基含有マクロモノマー（C4）を得る。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル等のパーオキサイド化合物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物が挙げられる。

【0014】上記有機ポリイソシアネート（D）としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ポリイソシアネートは、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビウレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらのポリイソシアネートは、耐光性を考慮するとヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等が好ましい。成分（A）100重量部に対し、成分（D）は15～50重量部、更には25～40重量部が好ましい。マクロモノマー（C4）の場合には、ポリイソシアネート（D）の使用割合は、マクロモノマー（C4）100重量部に対し、通常、10～9000重量部、更には25～8000重量部が好ましい。10重量部に満たないと分子量が低くなり、エマルジョンの分散安定性が低下することがあり、9000重量部を超えると未反応のイソシアネートが大量に残り、エマルジョンの分散安定性が低下することがある。

【0015】紫外線吸収性ウレタン樹脂（Iu）はエマルジョン化される。紫外線吸収性ウレタン樹脂に水分散能を持たせるために、親水基として上記化合物（C）を

分子中に導入しているが、必要に応じて、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩以外のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

【0016】紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)を反応させて得られる紫外線吸収性樹脂

(I)の一種であるポリウレタン系樹脂(Iu)は、好ましくは有機溶剤中で紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)と、ポリオール(B)と、化合物(C)と、有機ポリイソシアネート(D)とを、有機溶媒中でウレタン化反応させることにより得られる。有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル、などを用いることができる。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上の組み合わせで使用してもよい。

【0017】本発明では、紫外線吸収性樹脂(I)は、有機溶媒中で反応させて得られた紫外線吸収性ウレタン樹脂(Iu)の溶液を中和剤(h)により中和後、水に分散させエマルジョン化した水エマルジョン樹脂として使用することができる。エマルジョン化の方法としては、従来既知の方法を用いることができる。さらに、エマルジョン化した後で有機溶剤を除去してもよい。

【0018】中和剤(h)としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、加熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機酸、塩化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化ベンジル、p-ニトロベンジルクロライド、臭化ベンジル、エチレンクロロヒドリン、エチレンブromヒドリン、エピクロロヒドリン、ブromブタン等の4級化剤が挙げられる。これらの中和剤は、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。

【0019】アクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂(I

アクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂(II)は、エマルジョン樹脂であってもよい。本発明で使用するアクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂(II)に用いられるアクリル樹脂(IIa)としては、一般に市販されているものを使用することができ、例えば、プライマルCL-103、プライマルCL-104(いずれもローム&ハース社製)等が挙げられる。これらは、単独または複数組み合わせで使用することができる。

【0020】本発明で使用するアクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂(II)に用いられるウレタン樹脂(IIu)としては、水系ポリエステル系ポリウレタン、水系ポリエーテル系ポリウレタン、水系ポリカーボネート系ポリウレタン、水系ポリエステル／ポリカーボネート系ポリウレタン等が挙げられる。これらは、単独または複数組み合わせで使用することができる。一般に市販されているものを使用することができ、例えば、NeoRez R-96 Q、NeoRez R-970(いずれもアビシア社製)等が挙げられる。

【0021】紫外線吸収性樹脂(I)とアクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂(II)と、必要に応じて後述する樹脂添加剤を混合し、木質材料用樹脂組成物を調製する。混合方法は、従来公知の方法を使用することができる。本発明において、紫外線吸収性樹脂(I)のアクリル樹脂及び／又はウレタン樹脂(II)に対する配合割合としては、特に制限がなく広い範囲内から適宜選択できるが、樹脂(I)と樹脂(II)の合計を100重量%とすると、紫外線吸収性樹脂(I)の割合が、通常0.005~100重量%、好ましくは0.05~95重量%、さらに好ましくは0.1~90重量%である。

【0022】本発明の木質材料用樹脂組成物には、更に必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の公知の添加剤の少なくとも1種を配合することができる。紫外線吸収剤としては、紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類や2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン等が挙げられる。また、上記紫外線吸収剤にビニル基等の重合性二重結合を有する基を付与し、このものを重合させて高分子量化したものも挙げられる。酸化防止剤としては、例えば1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3, 3'-ジチオジプロピオネート等の有機イオウ系酸化防止剤、トリアルキルフェニルホスフェート等のリン系酸化防止剤等

を挙げることができる。光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。加工安定剤としては、例えばトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げることができる。老化防止剤としては、例えば1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキセン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。これら添加剤の配合量は特に制限されないが、通常、木質材料用樹脂組成物中の樹脂分100重量%に対して0.01~20重量%程度用いることが好ましい。

【0023】本発明の木質材料コーティング用樹脂組成物は、外装用木質建材、家具、床等に有用である。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、重量部、重量%は固形分換算とする。

【0025】紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)の合成

ポリエステルポリオール(A)は、特開平10-265557号公報に記載された[合成例1]、[合成例2]と同様のものを使用したもので、得られた反応生成物の特性などは、特開平10-265557号公報に記載されている。

[合成例1]冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、1, 1-ビス-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製)129.3g、ε-カプロラクトン170.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三共有機合成(株)製)50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中のε-カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.43%であったので反応を終了させた。反応生成物は、酸価1.8mg-KOH/g、粘度2645cP/60℃、GPC分析からの数平均分子量(Mn)1391、重量平均分子量(Mw)1688、Mw/Mn1.213の室温液状のポリエステルポリオール(1)である。また、ポリエステルポリオール(1)は特開平10-265557号公報に記載されたように紫外線領域で充分大きな吸収を示す。

【0026】[合成例2]合成例1と同様の装置及び原料を使用し、1, 1-ビス-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタン93.7g、ε-カプロラクトン206.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩50ppmを加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中のε-

カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.55%であったので反応を終了させた。反応生成物は、酸価2.5mg-KOH/g、粘度987cP/60℃、GPC分析からのMn2017、Mw2465、Mw/Mn1.222の室温固体のポリエステルポリオール(2)である。また、ポリエステルポリオール(2)は特開平10-265557号公報に記載されたように紫外線領域で充分大きな吸収を示す。

【0027】紫外線吸収性樹脂の合成

上記合成例で得られた紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(A)を使用して紫外線吸収性樹脂(I)を合成した。

[紫外線吸収性樹脂I-1]冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン250重量部、イソホロンジイソシアネート(IPDI)262.2重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得られたポリエステルポリオール689.77重量部を滴下した。フラスコの温度を65℃に昇温し、2時間反応を行い、ジメチロールブタン酸(DMBA)48.02重量部を仕込み、さらに、ジブチルスズジラウレート0.30重量部を仕込んで、10時間反応を継続した。プレポリマーの反応終了時のNCO濃度は、0.452mmol/g(理論NCO濃度0.44mmol/g)で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による数平均分子量(Mn)は、4400、重量平均分子量(Mw)は8100であった。次に、ジメチルアミノエタノール28.65重量部を加えて、カルボン酸分を中和し、水1600重量部中にプレポリマーのアセトン溶液を滴下し、エマルジョン化した。その後、溶媒のアセトンを減圧で除去し、目的的水系紫外線吸収性樹脂を得た。この水系紫外線吸収性樹脂の不揮発分濃度は40%で、平均粒子径(光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)により測定した。以下同じ)によるは95nmであった。

【0028】[紫外線吸収性樹脂I-2]冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン250重量部、IPDIの53.8重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得られたポリエステルポリオール178.7重量部を滴下した。フラスコの温度を65℃に昇温し、2時間反応を行い、N-メチルジエタノールアミン17.5重量部を仕込み、さらに、ジブチルスズジラウレート0.30重量部を仕込んで、10時間反応を継続した。プレポリマーの反応終了時のNCO濃度は、0.452mmol/g(理論NCO濃度0.44mmol/g)で、GPCによる数平均分子量は、4400、重量平均分子量は8100であった。次に、酢酸8.84重量部を加えて、アミン成分を中和し、水600重量部中にプレポリマーのアセトン溶液を滴下し、エマルジョン化し

た。その後、溶媒のアセトンを減圧で除去し、目的の水系紫外線吸収性樹脂を得た。この水系紫外線吸収性樹脂の不揮発分濃度は40%で、平均粒子径は170nmであった。

【0029】〔紫外線吸収性樹脂I-3〕使用する紫外線吸収性ポリエステルポリオールを合成例2で得られたポリエステルポリオールに変えた以外は、実施例1と同様に合成を行い、目的の水系紫外線吸収性樹脂を得た。この水系紫外線吸収性樹脂の不揮発分濃度は40%で、平均粒子径は82nmであった。

【0030】〔紫外線吸収性樹脂I-4〕冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにメチルエチルケトン225重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート262重量部、1-メルカプト-2,3-エポキシジオール13重量部、アゾビスメチルプロピオニトリル(和光純薬製、ABN-E)1.5重量部を仕込み、80℃で6時間重合を行い、マクロモノマーを得た。得られたマクロモノマーの不揮発分は53.2%、水酸基価(KOHmg/g)は25.8、アミン価(KOHmg/g)は181であった。つぎに、メチルエチルケトン139.8重量部、ジブチルスズジラウレート0.30重量部、IPDIの20.7重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得られたポリエステルポリオール129.2重量部とマクロモノマー21.0重量部を滴下した。フラスコの温度を75℃に昇温し、6時間反応を継続した。反応終了時のウレタン溶液のGPCによる数平均分子量は、4000、重量平均分子量は10000であった。次に、上記のウレタン溶液217.4重量部に酢酸9.73重量部を加えて、第3級アミン部を4級化を行い、水507重量部に滴下し、エマルジョン化した。その後、溶媒のメチルエチルケトンを減圧で除去し、目的の紫外線吸収性エマルジョンを得た。この紫外線吸収性エマルジョンの不揮発分濃度は35%で、平均粒子径は90nmであった。

【0031】〔紫外線吸収性樹脂I-5〕比較のため、紫外線吸収性樹脂として、市販品Tinuvin 1130(チバスペシャリティーケミカル製、 α 〔3-〔3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕-1-オキソプロピル〕- ω -ヒドロキシポリ(オキソ-1,2-エタンジイル)と α 〔3-〔3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕-1-オキソプロピル〕- ω -〔3-〔3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕-1-オキソプロピル〕ポリ(オキソ-1,2-エタンジイル)とポリエチレングリコール300の混合物)を使用した。

【0032】〔紫外線吸収性樹脂I-6〕比較のため、紫外線吸収性樹脂として、市販品LX-301(旭電化製、2(2'-ヒドロキシ-3'-エチル-5'-メチルフェニル)

-5-クロロベンゾトリアゾールのノニオン系乳化剤による強制乳化エマルジョン、不揮発分濃度30%)を使用した。

【0033】アクリル樹脂及び/又はウレタン樹脂(I)

アクリル樹脂及び/又はウレタン樹脂(II)として、下記の市販品を使用した。なお、水系とは水系エマルジョンの意味である。

[水系ポリウレタン樹脂IIu]水系ポリウレタンエマルジョン: Solucote 25-191 (Soluo社製、ポリテトラメチレングリコール系ポリウレタンディスパーション、不揮発分濃度40%)

[水系アクリル樹脂IIa]

水系アクリルエマルジョン: プライマルWL-96(ローム&ハース社製、アクリル系エマルジョン、不揮発分濃度42%)

【0034】〔実施例1〕木質材料コーティング用樹脂組成物として、上記で得た紫外線吸収性樹脂I-1を2重量部とポリウレタン樹脂IIuを100重量部とを配合したものを使用した。

〔実施例2〜8及び比較例1〜6〕木質材料コーティング用樹脂組成物として、表1に示す配合のものを使用した。

【0035】実施例および比較例で得られた木質材料コーティング用樹脂組成物について以下のように評価した。

〈耐光性〉膜厚70ミクロンになるように、巾7cm×長さ15cm×厚み1cmの材にコーティングし、室温で1日放置後、50℃で30分間乾燥して、試験板を作成した。試験板をスーパーキセノンウェザーメーター(スガ試験機製、SX2-750)で、キセノンランプ出力180W/m²、ブラックパネル温度63℃、湿度50%で1000時間試験を行い、試験後の試験板を試験前の試験板と比較することにより木質材料表面の焼けを評価した。

○: 焼けなし、×: 焼けあり

〈結露条件下での耐光性〉膜厚70ミクロンになるように、巾7cm×長さ15cm×厚み1cmの材にコーティングし、室温で1日放置後、50℃で30分間乾燥して、試験板を作成した。試験板を上記スーパーキセノンウェザーメーターで、キセノンランプ出力180W/m²、ブラックパネル温度63℃、湿度100%で1000時間試験を行い、試験後の試験板を試験前の試験板と比較することにより評価した。

○: 焼けなし、×: 焼けあり

各試験結果を表1に示す。

【0036】実施例から明らかなように、本発明の木質材料コーティング用樹脂組成物をコートした試験板は、耐光性や、結露条件下での耐光性、密着性に優れ、プラスチック基材自身の耐光性が向上し、実用条件下で優れ

た耐久性を示す。
【0037】

*【表1】

*

表1

	紫外線吸収性 樹脂 (I)		アクリル・ウレタン 樹脂 (II)		耐光性試験後の なら材表面の焼け	
	種類	重量部	種類	重量部		結露条件下
実施例1	I-1	2	IIu	100	○	○
実施例2	I-2	2	IIu	100	○	○
実施例3	I-3	2	IIu	100	○	○
実施例4	I-4	2	IIu	100	○	○
実施例5	I-1	2	IIa	100	○	○
実施例6	I-2	2	IIa	100	○	○
実施例7	I-3	2	IIa	100	○	○
実施例8	I-4	2	IIa	100	○	○
比較例1	I-5	2	IIu	100	○	×
比較例2	I-6	2	IIu	100	○	×
比較例3	I-5	2	IIa	100	○	×
比較例4	I-6	2	IIa	100	○	×
比較例5	—	—	IIu	100	×	×
比較例6	—	—	IIa	100	×	×

【0038】

※料にコーティングすることにより、木質材料の生地焼け

【発明の効果】本発明の木質材料用樹脂組成物を木質材※

による変色を大幅に低減することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 9 D 5/32

C 0 9 D 5/32

7/12

7/12

133/00

133/00

175/04

175/04

C 0 9 K 3/00

1 0 4

C 0 9 K 3/00

1 0 4 C

F ターム(参考) 4J029 AA02 AB02 AC01 AD01 AE17
BH01 DA01 DA17 EG05 EG07
EG09
4J034 BA07 BA08 CA04 CA22 CB03
CB04 CB07 CB08 CC03 CC05
CD01 DA01 DB04 DB05 DB07
DC02 DC17 DC23 DC34 DC39
DC43 DF01 DF02 DF11 DF12
DF32 DG00 DP02 DP03 DP06
DP18 HA01 HA07 HB12 HC03
HC12 HC13 HC17 HC22 HC34
HC35 HC46 HC52 HC61 HC64
HC67 HC71 HC73 JA02 JA14
JA30 QB17 QC05 RA07
4J038 CG001 CG141 CH201 DD001
DG001 DG111 DG121 DG131
DG191 DG271 DG281 DG291
GA03 GA08 JA35 JB01 JC36
KA09 MA10 NA19